

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**  
①0 **DE 44 28 977 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>  
**C 07 B 33/00**  
C 07 C 55/14  
C 07 C 55/10  
C 07 C 55/12

②1 Aktenzeichen: P 44 28 977.4  
②2 Anmeldetag: 16. 8. 94  
④3 Offenlegungstag: 22. 2. 96

DE 44 28 977 A 1

⑦1 Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:  
Paetz, Klaus-Christian, Dr., 51399 Burscheid, DE;  
Neumann, Karl-Heinz, Dr., 53757 St. Augustin, DE;  
Casser, Carl, Dr., 51061 Köln, DE; Heise, Klaus-Peter,  
Dr., 51519 Odenthal, DE; Ohst, Holger, Dr., 51519  
Odenthal, DE

⑤4 Verfahren zur Aufarbeitung eines Nebenproduktstroms

⑤7 Ein Verfahren zur Aufarbeitung des bei der Direktoxidation von Cyclohexan zu Adipinsäure in Gegenwart von Essigsäure und von Cobaltkatalysatoren anfallenden und auszuschleusenden, im wesentlichen aus polaren organischen Verbindungen bestehenden Nebenproduktstroms, bei welchem man den Nebenproduktstrom nach vorhergehender Entfernung der Essigsäure und des gelösten Katalysators mit wäßriger Salpetersäure einer Oxidationsreaktion unterzieht und die in dem resultierenden Reaktionsgemisch vorliegenden Dicarbonsäuren nach an sich bekannten Methoden isoliert.

DE 44 28 977 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 95 508 068/97

4/31

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung des bei der Direktoxidation von Cyclohexan zu Adipinsäure in Gegenwart von Essigsäure und von Cobaltkatalysatoren anfallenden und auszuschleusenden, im wesentlichen aus polaren organischen Verbindungen bestehenden Nebenproduktstroms unter Gewinnung der hierbei resultierenden C<sub>4</sub>—C<sub>6</sub>-Dicarbonsäuren.

Die mit der Veröffentlichungsnummer WO 94/07834 veröffentlichte internationale Patentanmeldung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure durch Oxidation von Cyclohexan und Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gas, insbesondere Luft, in Gegenwart von 0,15 bis 15 mol Essigsäure als Lösungsmittel pro mol Cyclohexan und in Gegenwart von mindestens 0,002 mol, vorzugsweise 0,015 bis 0,3 mol, eines Schwermetallkatalysators, vorzugsweise eines Cobaltsalzes, pro 1000 g Reaktionsgemisch bei 60 bis 175°C, vorzugsweise 90 bis 125°C, bei einem Cyclohexanumsatz von 7 bis 30, insbesondere 15 bis 25%. Beim Abkühlen des den Oxidationsreaktor verlassenden Reaktionsgemischs kristallisiert der Hauptteil der gebildeten Adipinsäure aus und kann durch Filtration gewonnen werden. Das hierbei entstehende zweiphasige Filtrat, bestehend aus einer unpolaren, Cyclohexan-reichen Phase einer, praktisch die Gesamtmenge des Katalysators enthaltenden, Essigsäure-reichen polaren Phase wird in die beiden Phasen getrennt. Nach erfolgter Phasentrennung wird die unpolare Phase vollständig und die polare Phase, gegebenenfalls nach Durchführung einer hydrolytischen Esterspaltung zu 10 bis 98, vorzugsweise zu 50 bis 95 und besonders bevorzugt zu 60 bis 90%, in den Oxidationsprozeß zurückgeführt.

Der nicht zurückgeführte Teil der polaren Phase enthält neben Essigsäure und als Katalysator verwendeten Cobaltsalzen Säuren wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Hydroxycapronsäure, Cyclohexanon, Cyclohexanol, die unterschiedlichsten ein- und zweiwertigen Alkohole, Ester der genannten Säuren und Alkohole, sowie sonstige Nebenprodukte.

Mit der vorliegenden Erfindung wird ein einfaches, wirtschaftlich sinnvolles Verfahren zur Verfügung gestellt, welches die Überführung des genannten Nebenproduktstroms in einige wenige, leicht isolierbare Dicarbonsäuren gestattet.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufarbeitung des bei der Direktoxidation von Cyclohexan zu Adipinsäure in Gegenwart von Essigsäure und von Cobaltkatalysatoren anfallenden und auszuschleusenden, im wesentlichen aus polaren organischen Verbindungen bestehenden Nebenproduktstroms, dadurch gekennzeichnet, daß man den Nebenproduktstrom nach vorhergehender Entfernung der Essigsäure und des gelösten Katalysators mit 20- bis 80-gew.-%iger wäßriger Salpetersäure, die in einer Menge von 0,8 bis 4 mol HNO<sub>3</sub> pro 100 g der Nebenprodukte zur Anwendung kommt, bei 40 bis 120°C einer Oxidationsreaktion unterzieht und die in dem resultierenden Reaktionsgemisch vorliegenden Dicarbonsäuren nach an sich bekannten Methoden isoliert.

Bei dem beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Produktgemisch handelt es sich um ein Produktgemisch, wie es nach Entfernung der Essigsäure und des gelösten Katalysators aus dem nicht zurückgeführten Teil der polaren Phase (= Nebenproduktstrom) anfällt.

Die Befreiung des genannten Nebenproduktstroms

von der Hauptmenge der vorliegenden Essigsäure und der Hauptmenge des gelösten Katalysators kann beispielsweise dergestalt erfolgen, daß man dem Nebenproduktstrom die 1- bis 10fache Volumenmenge eines inerten Lösungsmittels hinzufügt, die in dem so erhaltenen Reaktionsgemisch vorhandene Essigsäure im Vakuum abdestilliert, den hierbei ausfallenden Katalysator abfiltriert und aus dem hierbei erhaltenen Filtrat das eingesetzte inerte Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Geeignete inerte Lösungsmittel sind Ketone oder Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte oberhalb von dem der Essigsäure, vorzugsweise bei Normaldruck oberhalb 130°C liegt. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Cyclohexanon.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der auf diese oder eine andere Weise von Essigsäure und Schwermetallkatalysator befreite Nebenstrom mit wäßriger Salpetersäure oxidiert. Die zum Einsatz gelangende wäßrige Salpetersäure stellt eine 20- bis 80-gew.-%ige Säure dar. Die Säure kommt in einer Menge von 0,8 bis 4 mol HNO<sub>3</sub>, vorzugsweise 1 bis 2 mol HNO<sub>3</sub> pro 100 g Nebenproduktstrom zum Einsatz. Die Oxidationsreaktion erfolgt innerhalb des Temperaturbereichs von 40 bis 120, vorzugsweise 55 bis 100°C.

Zur Durchführung der Oxidationsreaktion geeignete Reaktionsgefäße sind beispielsweise beliebige säurefeste Rührkessel.

In manchen Fällen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, der zum Einsatz gelangenden Salpetersäure eine katalytische Menge eines in der Säure löslichen Schwermetallkatalysators zuzumischen. Geeignete Schwermetallkatalysatoren sind beispielsweise in der zum Einsatz gelangenden Säure löslicher Cobalt-, Kupfer- und/oder Vanadiumverbindungen.

Die Oxidationsreaktion ist im allgemeinen nach einem Zeitraum von 240, vorzugsweise von 90 Minuten beendet. Nach Abkühlen des flüssigen Reaktionsgemischs auf Temperaturen von unterhalb +25°C, vorzugsweise unterhalb +5°C fallen die gebildeten kristallinen Dicarbonsäuren aus und können durch Filtration isoliert werden. Gegebenenfalls können sie durch Waschen mit Wasser oder anderen Lösungsmitteln, ferner durch Umkristallisieren, Destillieren oder Behandlung mit Aktivkohle gereinigt bzw. weiter aufgearbeitet werden.

Die nach der Filtration der ausgefallenen kristallinen Säuren vorliegende Mutterlauge kann gewünschtenfalls durch Zugabe hochkonzentrierter Salpetersäure aufkonzentriert und erneut beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

Im nachfolgenden Beispiel wird als "Rückstand" ein Produktgemisch folgender Zusammensetzung eingesetzt:

0,2% Essigsäure  
0,7% Butyrolacton  
0,7% ε-Caprolacton  
7,5% Bernsteinsäure  
0,2% Hydroxycapronsäure  
14,3% Glutarsäure  
5,3% Hydroxycapronacetat  
11,3% Adipinsäure  
0,7% Hexendisäure

0,8% Bernsteinsäure-monocyclohexylester  
 1,4% Glutarsäure-monocyclohexylester  
 14,1% Adipinsäure-monocyclohexylester  
 1,4% Bernsteinsäure-hydroxycapronsäureester  
 1,9% Glutarsäure-hydroxycapronsäureester  
 4,6% Adipinsäure-hydroxycapronsäureester  
 Rest: unbekannte Verbindungen.

Es handelt sich bei diesem "Rückstand" um den vorab von Essigsäure und Cobaltkatalysator befreiten polaren Nebenproduktstrom, der bei der Direktoxidation von Cyclohexan zu Adipinsäure gemäß WO 94/07834 anfiel.

Eine Mischung aus 120 g 65%iger Salpetersäure, 0,25 g Ammoniumvanadat und 0,4 g Kupfer(II)-nitrat wird auf 65°C erhitzt. Anschließend werden innerhalb einer Stunde 60 g des genannten Rückstands unter Rühren eingetragen. Die Oxidationsreaktion kommt sofort unter Abspaltung nitroser Gase in Gang. Nach Zugabe des Rückstand wird das Reaktionsgemisch noch während 1 h bei 70°C gerührt und dann mit Eis auf 0°C abgekühlt. Die hierbei ausfallenden Kristalle werden durch Absaugen isoliert und nach Waschen mit Wasser getrocknet. Das so erhaltene Säuregemisch enthielt 1,5% Glutarsäure und bestand im übrigen aus Bernsteinsäure und Adipinsäure im Gewichtsverhältnis 1 : 3.

#### Beispiel 2

Die gemäß Beispiel 1 erhaltene Mutterlauge, bestehend aus verdünnter Salpetersäure und nicht isolierten Oxidationsprodukten wird durch Zugabe von 98%iger Salpetersäure auf die Anfangskonzentration von 65% gebracht und dann zur Oxidation von weiteren 60 g des genannten Rückstands gemäß Beispiel 1 verwendet.

Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 0°C können 36 g an kristallinen Dicarbonsäuren abfiltriert werden, die 1,5% Glutarsäure enthielten und im übrigen aus Bernsteinsäure und Adipinsäure im Gew.-Verhältnis 2 : 3 bestanden.

#### Beispiel 3

Bei dem in diesem Beispiel eingesetzten "Rückstand" handelt es sich um einen analog vorbehandelten Nebenproduktstrom aus einer Cyclohexan-Direktoxidation folgender Zusammensetzung:

2,4% Adipinsäure  
 0,6% Hexendisäure  
 5,6% Glutarsäure-hydroxycapronsäureester  
 14,6% Adipinsäure-hydroxycapronsäureester  
 0,6% Bernsteinsäure-hydroxycapronsäureester  
 Rest: unbekannte Verbindungen.

Eine Mischung aus 120 g 65%iger Salpetersäure, 0,25 g Ammoniumvanadat und 0,4 g Kupfer(II)-nitrat wird auf 65°C erhitzt. Dann werden innerhalb einer Stunde 50 g des genannten Rückstands unter Rühren zugegeben. Die Oxidationsreaktion setzt sofort unter Bildung nitroser Gase ein. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Zugabe des Rückstand noch während 1 h bei 70°C gerührt und dann mit Eis auf 0°C abgekühlt. Die danach durch Filtration isolierten Kristalle wurden mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Das Endprodukt bestand aus 26 g eines hellbraunen kristallinen Säuregemischs mit einem Gehalt an Adipinsäure von 77% und enthielt 5% Bernsteinsäure und 4% Glutarsäure.

Verfahren zur Aufarbeitung des bei der Direktoxidation von Cyclohexan zu Adipinsäure in Gegenwart von Essigsäure und von Cobaltkatalysatoren anfallenden und auszuschleusenden, im wesentlichen aus polaren organischen Verbindungen bestehenden Nebenproduktstroms, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Nebenproduktstrom nach vorhergehender Entfernung der Essigsäure und des gelösten Katalysators mit 20- bis 80-gew.-%iger wäßriger Salpetersäure, die in einer Menge von 0,8 bis 4 mol HNO<sub>3</sub> pro 100 g der Nebenprodukte zur Anwendung kommt, bei 40 bis 120°C einer Oxidationsreaktion unterzieht und die in dem resultierenden Reaktionsgemisch vorliegenden Dicarbonsäuren nach an sich bekannten Methoden isoliert.

- Leerseite -